

Priority
Paper
6-6 PAPER
801351005
C. Will

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Yutaka NAKAZAWA et al. Conf.:
Appl. No.: NEW Group:
Filed: February 6, 2002 Examiner:
For: ELECTRIC DOUBLE CAPACITOR WITH
IMPROVED ACTIVATED CARBON ELECTRODES



CLAIM TO PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

February 6, 2002

Sir:

Applicant(s) herewith claim(s) the benefit of the priority filing date of the following application(s) for the above-entitled U.S. application under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2001-029608	February 6, 2001

Certified copy(ies) of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

Respectfully submitted,

YOUNG & THOMPSON

Eric Jensen
Eric Jensen, Reg. No. 37,855
745 South 23rd Street
Arlington, VA 22202
Telephone (703) 521-2297

EJ/lmt

Attachment(s): 1 Certified Copy

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1050 U.S. PTO
10/06/02
02/06/02


別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 2月 6日

出願番号

Application Number:

特願2001-029608

出願人

Applicant(s):

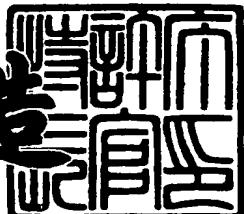
日本電気株式会社



2001年11月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3101373

【書類名】 特許願

【整理番号】 71610100

【提出日】 平成13年 2月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01G 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

【氏名】 中澤 豊

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

【氏名】 坂田 幸治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

【氏名】 笠原 竜一

【特許出願人】

【識別番号】 000004237

【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 輝之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

特2001-029608

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気二重層コンデンサ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性炭粉末を用いて形成された活性炭電極を両電極とする電気二重層コンデンサにおいて、前記活性炭電極はバインダーを含有し、その電極密度が 1.4 g/cm^3 以上 1.8 g/cm^3 以下であることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項2】 前記活性炭電極の比抵抗が $2.0 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $7.0 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である請求項1記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項3】 前記活性炭電極は、平均粒子径が $5 \mu\text{m}$ 以上 $13 \mu\text{m}$ 以下であり、粒度分布が $2 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下の範囲内にある活性炭粉末を用いて形成されていることを特徴とする請求項1又は2記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項4】 前記活性炭電極は、バインダーとしてフッ素含有高分子化合物を含有する請求項1、2又は3記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項5】 前記活性炭電極は、バインダーとしてポリ弗化ビニリデンを含有する請求項1、2又は3記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項6】 電解質溶液を含む活性炭電極がセパレータを介して対向配置され、これら活性炭電極のセパレータ側とは反対側にそれぞれ集電体が配置されて構成された請求項1～5のいずれか1項に記載の電気二重層コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電極に活性炭を用いた大容量の電気二重層コンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電気自動車などのモーター駆動用エネルギー源あるいはエネルギー回生システムとして、エネルギー密度が大きく且つパワー密度が大きい電気二重層コンデンサが要求されている。

【0003】

従来、エネルギー密度を向上させるため、活性炭の充填密度を大きくする方法が提案されている。

【0004】

例えば、特開平1-196807号公報（特許2722477号公報）には、フェノール樹脂系粉末活性炭と硫酸水溶液との混合物を両電極とする電気二重層コンデンサが開示されている。この電気二重層コンデンサの電極にはカーボンペースト電極が用いられ、硫酸水溶液にはポリ-4-ビニルピリジンが0.1~0.8重量%含まれる。そして、このカーボンペースト電極の密度は0.6 g/cm³程度である。

【0005】

また、特開平5-82395号公報には、活性炭粒子を焼結固形化した電極に希硫酸を含浸させて分極性電極として使用する電気二重層コンデンサにおいて、その電極の比表面積が2000~3200 m²/g rの範囲であり、且つその電極密度が0.42~0.6 g/cm³に設定されていることが開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開平1-196807号公報に記載の電気二重層コンデンサは単位体積当たりの容量が小さい、また、等価直列抵抗（E S R）が大きいという問題ある。容量が小さい理由は、電極密度が0.6 g/cm³程度と小さいため、単位体積当たりに充填可能な活性炭の量が少なく、電解液と接触する表面積が少ないためである。また、E S Rが大きい理由は、活性炭同士の界面の抵抗（接触抵抗）が大きいためである。

【0007】

これに対し、特開平5-82395号公報に記載の電気二重層コンデンサは、活性炭粒子を焼結することにより接触抵抗を大幅に低減してはいるが、電極密度が0.42~0.6 g/cm³であるため、上記理由と同様に単位体積当たりの容量が小さいという問題がある。

【0008】

そこで本発明の目的は、大容量で且つ低E S Rの電気二重層コンデンサを提供

することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、活性炭粉末を用いて形成された活性炭電極を両電極とする電気二重層コンデンサにおいて、前記活性炭電極はバインダーを含有し、その電極密度が 1.4 g/cm^3 以上 1.8 g/cm^3 以下であることを特徴とする電気二重層コンデンサに関する。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の好適な実施の形態について説明する。

【0011】

本実施形態の電気二重層コンデンサ（以下、適宜「基本セル」という）は、電解質溶液を含む薄膜状の活性炭電極がセパレータを介して対向配置され、これら活性炭電極のセパレータ側とは反対側にそれぞれ集電体が配置されて構成されている。

【0012】

図1及び図2に基本セルの一実施形態を示す。まず、本実施形態の基本セルの構成について図1の断面図を参照して説明する。

【0013】

図1に示す基本セルは、非電子伝導性でイオン透過性の多孔性セパレータ4と、そのセパレータを挟んで対置された二つの分極性電極2と、二つの分極性電極2の周囲をそれぞれ取り囲む二つの筒状（あるいはリング状）の電気絶縁性のガスケット3と、このガスケットのセパレータ側とは反対側の開口部をそれぞれ塞ぐ二つの導電性の集電体1とで構成される。

【0014】

本発明の電気二重層コンデンサの基本セルは、上記のように円筒形状であってもよいし、平面形状が多角形である角筒（角柱）形状であってもよい。

【0015】

セパレータ4としては、微細な空孔をもつ厚さ $30\mu\text{m}$ 程度のポリプロピレン

を基材とするフィルムを用いることができる。ガスケット3としては、厚さ100 μm 程度の絶縁性ブチルゴムを用いることができる。集電体としては、厚さ100 μm 程度の導電性ブチルゴムを用いることができるが、導電性のプラスチックフィルムでもよい。

【0016】

電極は、膜厚100 μm 程度、平面形状が直径 $\phi 3\text{cm}$ 程度の円形に形成され、図2に示されるように、活性炭粉末5とバインダー6を用いて構成される。

【0017】

電極を構成する活性炭粉末としては、比表面積が $900\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1600\text{m}^2/\text{g}$ 以下(BET法)の範囲にある高比表面積活性炭を用いることが好ましく、その平均粒子径は5 μm 以上13 μm 以下が好ましく、さらに粒度分布が2 μm 以上20 μm 以下の範囲にあることが好ましい。平均粒子径や粒度分布は、光透過式遠心沈降法等の常法により測定することができる。

【0018】

電極の密度は、1.4 g/cm^3 以上1.8 g/cm^3 以下である必要があり、これにより、エネルギー密度を十分に高くすることができる。また、電極の比抵抗は、2.0 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以上7.0 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。

【0019】

電極を構成するバインダー6としては、粒子間の導電性を阻害しにくいバインダーを用いることが好ましく、中でもフッ素含有高分子化合物がより好ましく、特にポリ弗化ビニリデン(PVDF)が好ましい。電極中のバインダーの含有量は1wt%以上であることが好ましい。バインダーの含有量が少なすぎると、本発明の特有な効果である低ESRのコンデンサを得ることができなくなる。その理由は、バインダーの役割である活性炭粉末同士の結着が不十分となり、粒子間の導電性が小さくなるためである。また、粒子間の導電性の点から、電極中のバインダーの含有量は20wt%以下であることが好ましい。

【0020】

電解質溶液(電解液)としては、硫酸水溶液などの水溶液系のものを好適に用いることができる。その他、非水系の電解質溶液を用いることもでき、例えば、

プロピレンカーボネートや γ -ブチルラクトンなどの有機溶媒にテトラエチルアンモニウムのホウフッ化塩や六フッ化リン酸塩を溶解した電解質溶液を用いることができる。

【0021】

本発明の電気二重層コンデンサは例えば次のようにして製作することができる。第1の工程として、電極の構成材料（活性炭粉末、バインダー）を所定の比率で混合する。このとき、バインダーは溶媒に溶解させて活性炭粉末と混合する。第2の工程として、混合した電極材料を集電体1上に所定の形状に、スクリーン印刷等の印刷法や、ドクターブレード等の成膜装置により成膜する。第3の工程として、20～50wt%硫酸水溶液を電極2とセパレータ4に注入し含浸させる。最後に第4の工程として、電極外周部に絶縁性ブチルゴム等からなるガスケット3を配置して、図1に示すように、セパレータ4を介して一対の電極2と集電体1を配置する。そして、加熱することにより集電体1とガスケット3との界面及びガスケット同士の界面をブチルゴムの加硫反応によって封止する。なお、成膜や封止において加熱する際は、バインダーが熱分解しない温度で加熱を行う。

【0022】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに説明する。

【0023】

(実施例1)

上述に従って図1及び図2に示す構成を持つ基本セルを作製した。この基本セルは、微細な空孔をもつ厚さ30 μm のポリプロピレンを基材とするフィルムからなる多孔性セパレータ4と、そのセパレータを挟んで対置された二つの分極性電極2と、二つの分極性電極2の周囲をそれぞれ取り囲む二つの筒状あるいはリング状の厚さ100 μm の絶縁性ブチルゴムからなるガスケット3と、このガスケットのセパレータ側とは反対側の開口部をそれぞれ塞ぐ厚さ100 μm の二つの導電性ブチルゴムからなる集電体1とで構成した。

【0024】

電極は、膜厚100 μm 、平面形状が直径 ϕ 3cmの円形に形成し、図2に示

されるように、活性炭粉末5とバインダー6から構成した。本実施例の活性炭粉末には、比表面積が $900\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1600\text{ m}^2/\text{g}$ 以下(BET法)の範囲にある高比表面積活性炭を用い、その平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 、粒度分布が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるものを用いた。バインダー6としてはポリフルオロ化ビニリデンを用いた。

【0025】

実施例1の電気二重層コンデンサは公知の方法にしたがって下記のようにして製作した。すなわち、第1の工程として、電極2の構成材料(活性炭粉末、バインダー)を比率；活性炭85wt%、バインダー15wt%で混合した。このとき、バインダーは溶媒に溶解させて活性炭粉末と混合した。第2の工程として、混合した電極材料を集電体1上に上記形状に印刷した。第3の工程として、30wt%硫酸水溶液を電極2とセパレータ4に注入した。最後に第4の工程として、それぞれ電極外周部に絶縁性ブチルゴムからなるリング状のガスケット3を配置して、図1に示すように、セパレータ4を介して一対の分極性電極2と集電体1を配置し、120℃、5時間加熱することにより集電体1とガスケット3との界面及びガスケット同士の界面をブチルゴムの加硫反応によって封止した。

【0026】

実施例1の上記の4工程を経て完成した電気二重層コンデンサを10個作製し、静電容量、内部抵抗、電極密度、および電極比抵抗について、それぞれの平均値を表1に示す。

【0027】

静電容量とESR(等価直列抵抗)は、0.1~10kHzの各周波数で、バイアス電圧+1V、電圧10mVrmsを印加し、周波数f[Hz]でのインピーダンスより求められる。インピーダンス測定値の実部(抵抗)をR[Ω]、虚部(リアクタンス)をX[Ω]とした場合に、静電容量；C[F]=1/(2πfX)；(f=1[Hz]時)、(ESR)=R；(f=1[kHz]時)で表される(インピーダンス法)。

【0028】

表1から、比較例として作製した従来品に対して十分に容量が大きくかつ内部

抵抗（ESR）の小さいコンデンサが得られることが分かる。

【0029】

【表1】

(表1)

	静電容量 (F)	内部抵抗 (mΩ)	電極密度 (g/cm ³)	電極比抵抗 (Ω・cm)
実施例1	6.02	30	1.43	6.87
実施例2	6.48	22	1.62	3.92
実施例3	6.86	19	1.77	2.51
比較例1	3.19	47	0.52	—
比較例2	2.97	36	0.43	9.73

【0030】

(実施例2)

本発明の第2の実施例は、実施例1の分極性電極の構成材料である活性炭粉末とバインダーの混合比率を、活性炭粉末92.5wt%、バインダー7.5wt%に変えた以外は実施例1と同様にして電気二重層コンデンサを製作した。

【0031】

実施例1と同様に前記4工程を経て完成した電気二重層コンデンサを10個作製し、静電容量、内部抵抗、電極密度、および電極比抵抗について、それぞれの平均値を表1に示す。実施例1と同様に、本実施例の電気二重層コンデンサも比較例として製作した従来品に対して十分に容量が大きくかつ内部抵抗の小さいコンデンサが得られていることが分かる。

【0032】

(実施例3)

本発明の第3の実施例は、分極性電極の構成材料である活性炭粉末とバインダーの混合比率を、活性炭粉末98%、バインダー2%に変えた以外は実施例1と同様にして電気二重層コンデンサを製作した。本実施例の電気二重層コンデンサ

も、表1に示すように、比較例として製作した従来品に対して十分に容量が大きくかつ内部抵抗の小さいコンデンサが得られていることが分かる。

【0033】

(比較例1)

分極性電極を、特開平1-196807号公報に記載の方法に従い活性炭粉末及び硫酸水溶液を用いて作製した以外は、実施例1と同様にして電気二重層コンデンサを作製した。図3に、分極性電極の模式的構成図を示す。

【0034】

電気二重層コンデンサを10個作製し、静電容量、内部抵抗、電極密度、および電極比抵抗について、それぞれの平均値を表1に示す。

【0035】

(比較例2)

分極性電極を、特開平5-82395号公報に記載の方法に従い石油ピッチ系の活性炭粒子を焼結固形化して作製した以外は、実施例1と同様にして電気二重層コンデンサを作製した。図4に、分極性電極の模式的構成図を示す。

【0036】

電気二重層コンデンサを10個作製し、静電容量、内部抵抗、電極密度、および電極比抵抗について、それぞれの平均値を表1に示す。

【0037】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように本発明によれば、大容量のコンデンサを得ることができ、同時に低ESRのコンデンサを得ることができる。

【0038】

大容量のコンデンサを得ることができる理由は、粒度分布が2μm以上20μm以下と粒度分布がシャープな(狭い)活性炭粒子を使うことによって、電極密度を従来に比べて大きくすることができたためである。

【0039】

また、同時に低ESRのコンデンサを得ることができる理由は、上述の通り高密度に活性炭粒子を充填した状態で、粒子間の導電性を比較的阻害しないバイン

ダー（特にポリ弗化ビニリデン（P V D F））を使うことにより、活性炭粉末同士を結着させたためである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の電気二重層コンデンサの一実施形態の概略断面図である。

【図2】

本発明における分極性電極の模式的構造図である。

【図3】

比較例1における分極性電極の模式的構造図である。

【図4】

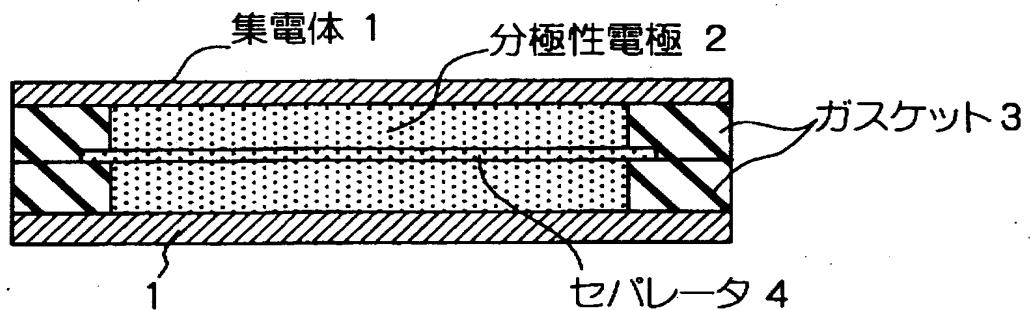
比較例2における分極性電極の模式的構造図である。

【符号の説明】

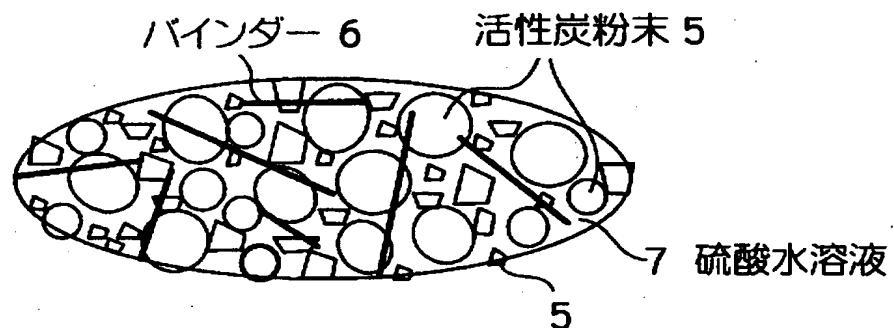
- 1 集電体
- 2 分極性電極
- 3 ガスケット
- 4 セパレータ
- 5 活性炭粉末
- 6 バインダー
- 7 硫酸水溶液

【書類名】 図面

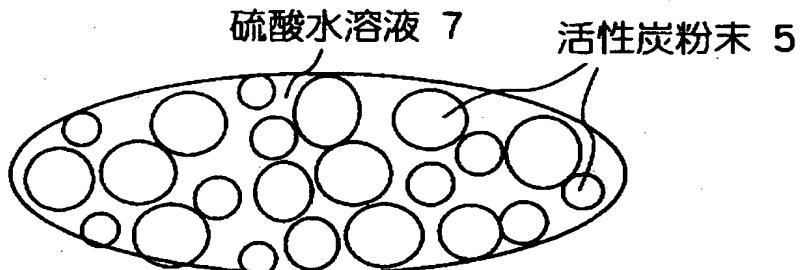
【図1】



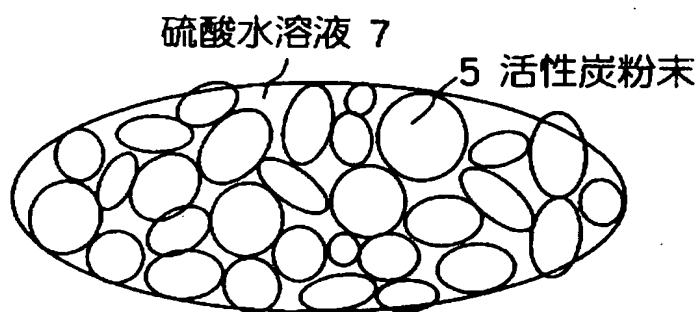
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 大容量で且つ低ESRの電気二重層コンデンサを提供する。

【解決手段】 活性炭粉末を用いて形成された活性炭電極を両電極とする電気二重層コンデンサにおいて、前記活性炭電極はバインダーを含有し、その電極密度が 1.4 g/cm^3 以上 1.8 g/cm^3 以下にする。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝五丁目7番1号

氏 名 日本電気株式会社